

比較的低廉であることから汎用されているが、掬齒に比べて耐摩耗性が劣るために、長期間使用すると歯ブラシ等による摩擦によって削られ、その表面光沢が低下して美観が損なわれ、更には着用感が悪化することが問題点として指摘されている。

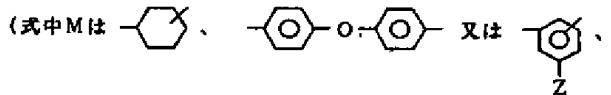
このような欠点を解消するため、多官能(メタ)アクリレートに光開始剤を配合した光ラジカル重合性組成物、エポキシ化合物にオニウム塩を配合した光カチオン重合性組成物を義歯又は義歯床に塗布し、光硬化して耐摩耗性を改良することが知られている。しかし上記従来の組成物をコーティングしたものは歯垢(ブラーク)が付着しやすく表面滑沢性が劣るため、美観上及び衛生面で問題を有している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は耐摩耗性は勿論のこと、耐ブラーク性及び表面滑沢性にも優れた義歯又は義歯床コーティング組成物を提供することにある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の第1の発明は一般式〔I〕

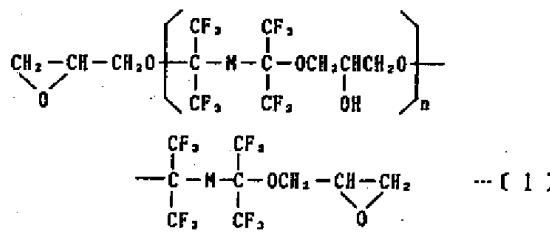


nは0又は任意の正数、ZはH又はC₁₋₁₁のフルオロアルキル基、YはH又はC₁₋₁₁を示す)で表わされる化合物と、重合開始剤を含有することを特徴とする義歯又は義歯床コーティング組成物に係る。

本発明の組成物は、他の構成要素として、例えば、従来のエポキシ樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂、ウレタンアクリレート、ブタジエンアクリレート等の各種アクリレート樹脂又はその変性物のほか、希釈剤、硬化(開始)剤、カッティング剤等を含んでいてもよい。

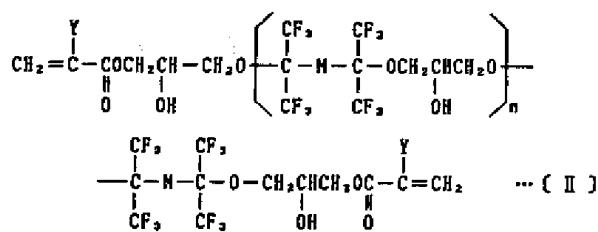
前記一般式〔I〕又は〔II〕で表わされる含フッ素化合物の組成物中の含量は耐ブラーク性、耐水性、滑沢性、耐摩耗性の向上を図る上で、1重量%以上とすることが好適である。

本発明の含フッ素化合物を配合した硬化性組成物を義歯又は義歯床表面に塗布して硬化させるこ



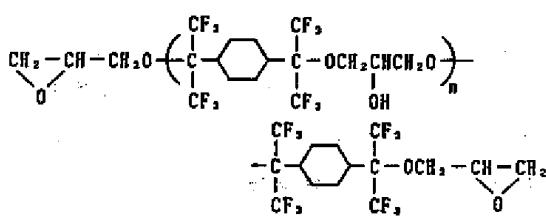
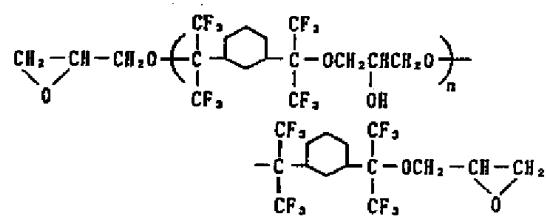
(式中Mは 、  又は 、
nは0又は任意の正数、ZはH又はC₁₋₁₁のフルオロアルキル基を示す)で表わされる化合物と、光重合開始剤を含有することを特徴とする義歯又は義歯床コーティング組成物に係る。

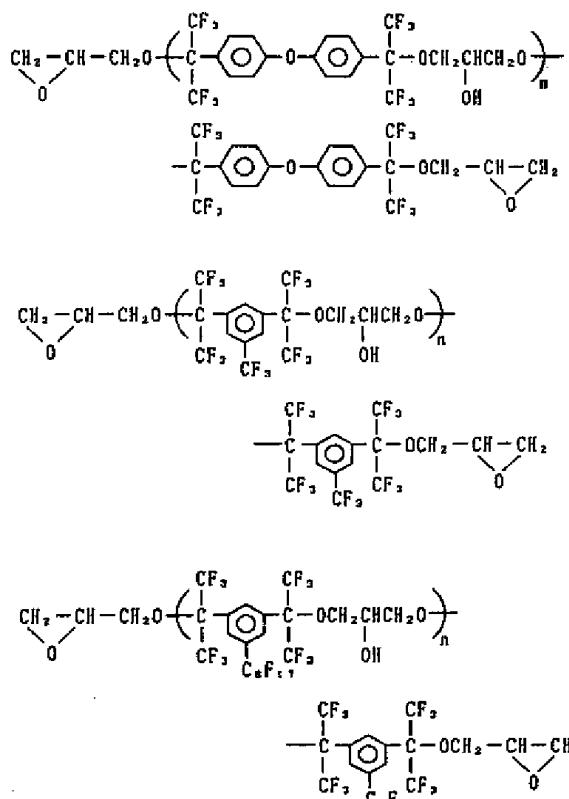
そして本発明の第2の発明は一般式〔II〕



とにより、長期間の耐ブラーク性に優れ、滑沢性、耐摩耗性の点でも極めて優れたコーティング被膜を得ることができる。

本発明の上記一般式〔I〕で表わされるエポキシ化合物の例としては以下に示す構造の化合物及びこれらの混合物が挙げられる。

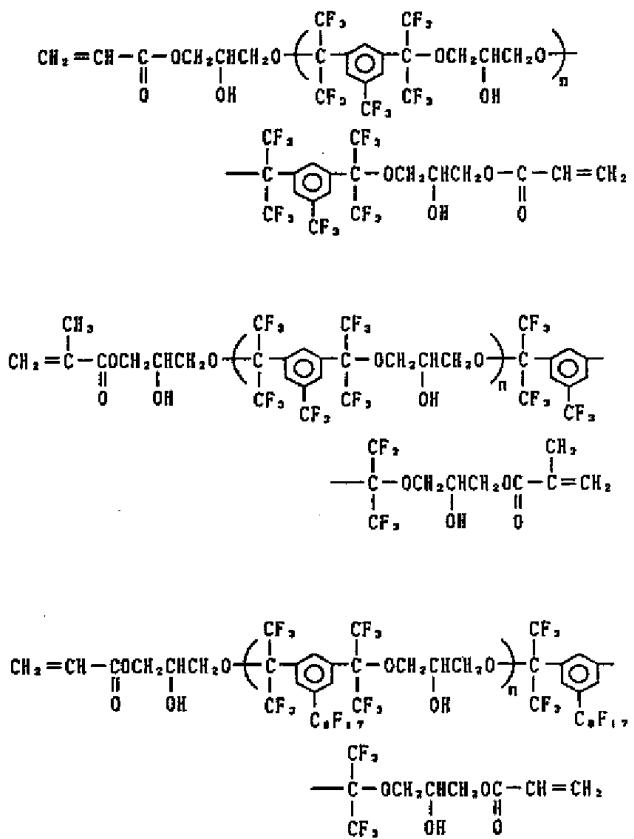
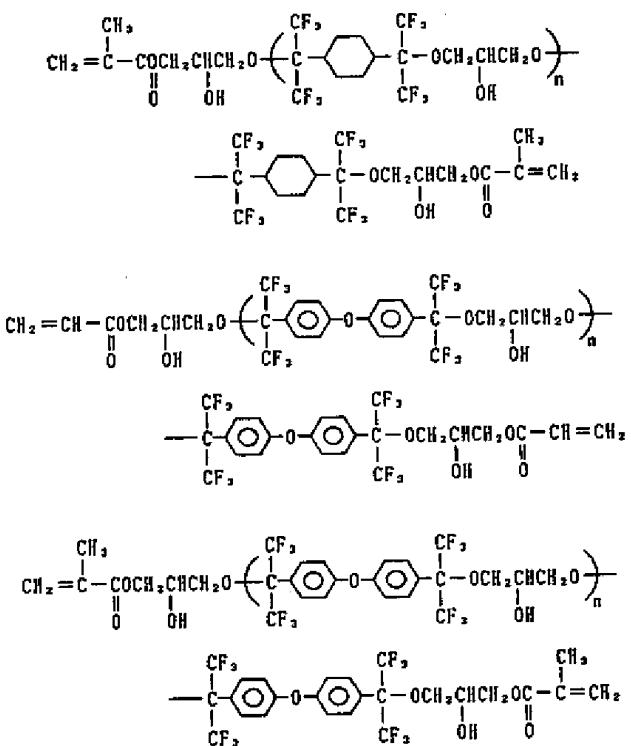
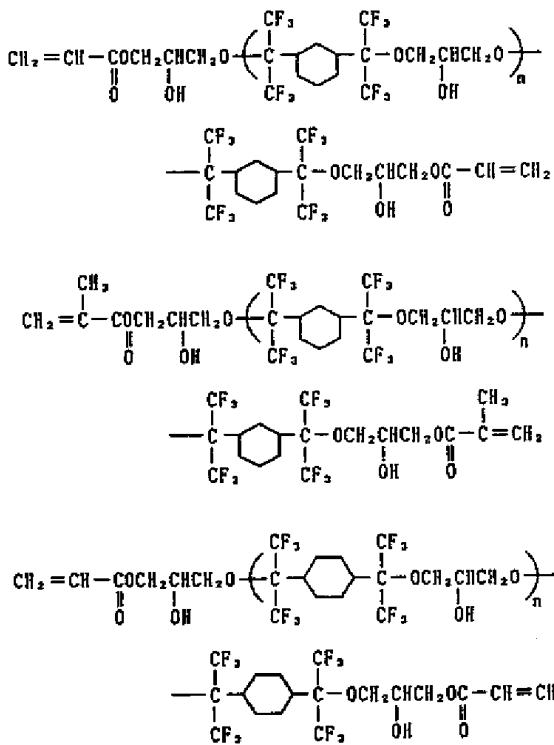


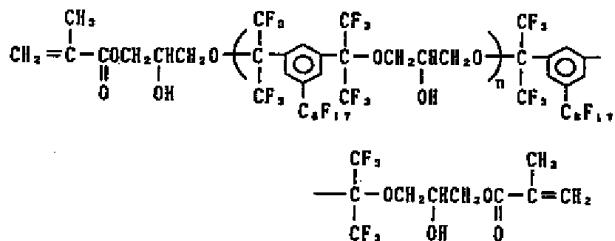


(上記式中 n は 0 又は任意の正数)

又、本発明の上記一般式〔II〕で表わされるエ

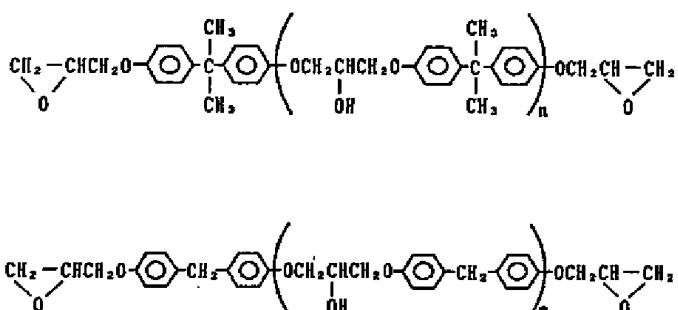
ボキシ(メタ)アクリレート化合物の例としては以下に示す構造の化合物及びこれらの混合物が挙げられる。





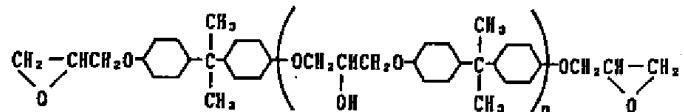
(上記 n は 0 又は任意の正数)

本発明の光硬化性組成物のうち、式〔1〕で表わされるエポキシ化合物と混合して使用されるエポキシ樹脂の例としては、下記構造式で表わされるエポキシ樹脂：

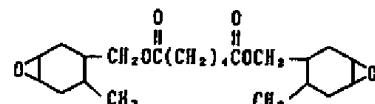


ルソ、メタ、パラの各ニトロフェニル、メトキシフェニル、2,5-ジクロロフェニル、p-(N-モルホリノ)フェニル、2,5-ジエトキシ-4-(p-トリメルカブト)フェニルなどの基を示すことができる。X⁻はアниオンを表わし、例えばBF₄⁻、FeCl₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻などを示すことができる。

スルホニウム塩としては、例えばビス[4-(ジエニルスルホニオ)フェニル]スルフィドービス-ヘキサフルオロスulfate、ビス-[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドービス-ヘキサフルオロアンチモネート等の他に特公昭59-42688号の第15頁第24行目から同第18頁第1行目に記載されている化合物を用いることができる。ヨードニウム塩としては例えびジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロスulfate、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等の他に特公昭59-42688号の第11頁第28行目から同第12頁第30行目に記載されている化合物を



(ただし、n は 0 又は正数)



のほかに、ノボラツクエポキシ、o-クレゾールノボラツクエポキシ、エポキシ化ポリブタジエンなどを用いることができる。

光重合開始剤としては、シアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩などエポキシ樹脂に有効性が知られている公知の化合物を任意に選択して使用することができる。

シアゾニウム塩は一般式(A)



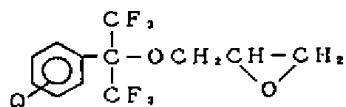
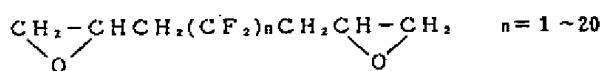
で表わすことができる。Arとしては例えば、オ

用いることができる。

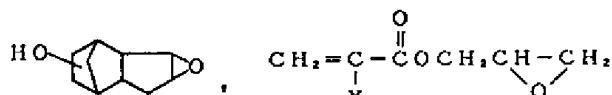
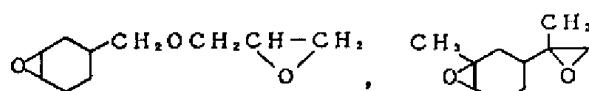
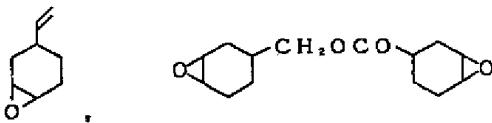
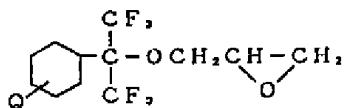
セレニウム塩としては例えびトリフェニルセレンニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、2,3-ジメチルフェニルジフェニルヘキサフルオロアンチモネートなどを挙げることができる。又、可視領域の光で硬化させるため、ベリレン、ナフタセンなどの増感剤を加えることも有効である。

本発明の含フッ素樹脂がエポキシ樹脂の場合、反応性希釈剤としてはブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等の炭素数2~25のアルキルモノグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ドデカンジオールジグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールブロバンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエー

テル、レゾルシンジグリシジルエーテル、*p*-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、テトラフルオロプロピルグリシジルエーテル、オクタフルオロベンチルグリシジルエーテル、ドデカフルオロオクチルグリシジルエーテル、ステレンオキシド、リモネンモノオキシド、 α -ビネンエポキシド、 β -ビネンエポキシド、シクロヘキセンエポキシド、シクロオクテンエポキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどに下記構造式で表わされる化合物を用いることができる。



(QはH、Cl、Br、C_{1~10}のアルキル基、フルオロアルキル基のいずれかを表わす)



(YはH又はCH₃を表わす)

本発明の組成物のうち式〔II〕で表わされるエポキシ(メタ)アクリレート化合物と混合して炭素-炭素2重結合を分子内に少なくとも1個有する反応性オリゴマー又はプレポリマーとして知られる公知の化合物を用いることも可能である。このような化合物としては、

(1) 多塩基性カルボン酸と多価アルコール及びエ

Aエポキシドに(メタ)アクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

(2) の具体例としてはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

(3) の具体例としてはエチレングリコールに過剰のジイソシアネートを反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンに2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

重合開始剤としては2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-アセニルアセトフェノン、ベンゾフエノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-クロロチオキサントン、1-(4-イソブチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カンファキノン等の光重合開始

テレン性不飽和モノカルボン酸との縮合オリゴメリゼーションによって得られるエチレン性不飽和ポリエステル類

(2) 多価エポキシ化合物にエチレン性不飽和モノカルボン酸を付加して得られる化合物類

(3) ポリエーテルポリオールのエチレン性不飽和モノカルボン酸エステル類

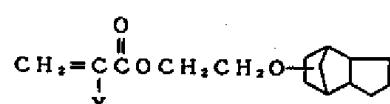
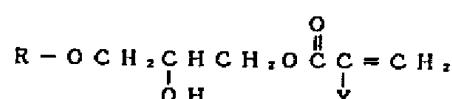
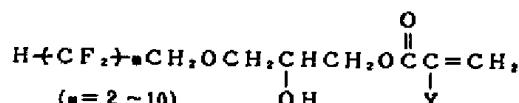
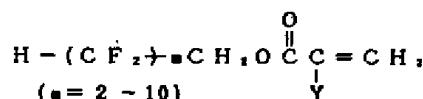
(4) 多価イソシアネート化合物にエチレン性不飽和モノカルボン酸のヒドロキシアルキルエステルを付加して得られるエチレン性不飽和ポリウレタン類、ジアリルフタレートプレポリマー、ジアリルイソフタレートプレポリマー、ジアリルテレフタレートプレポリマーなどを挙げることができる。

上記(1)の具体例としては、無水マレイン酸、プロピレングリコール、及び(メタ)アクリル酸との縮合オリゴメリゼーションによって得られるオリゴエステル(メタ)アクリレートが挙げられる。

(2) の具体例としてはビスフェノールAジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノール

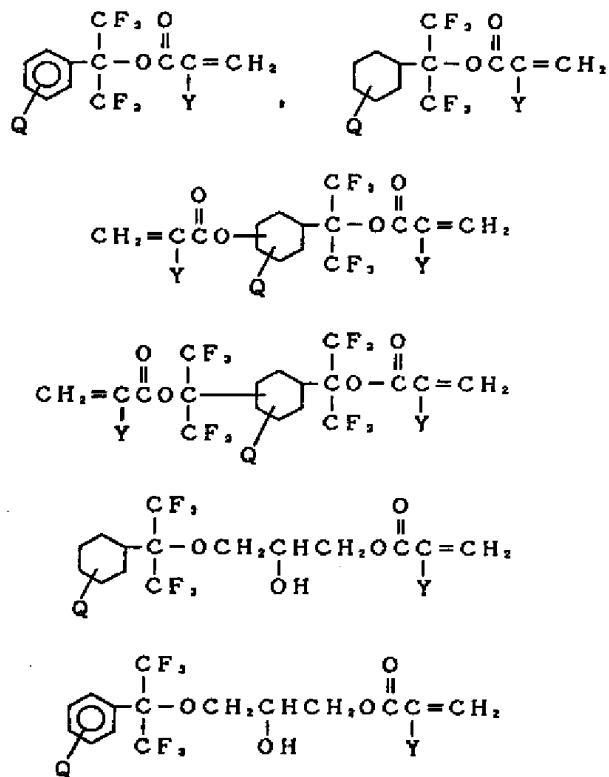
剤が挙げられる。

本発明の含フッ素樹脂がアクリレート樹脂の場合、反応性希釣剤としてはステレン、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソポルニル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ブチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブロピルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ジシクロベンチニルアクリレート変性物、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、及び下記の構造式で示されるような二重結合を有する化合物が挙げられる。



(Y : H 又は CH_3)

トリメトキシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのカツプリング剤を配合することも可能である。



(Q は前記の通りである。)

カツプリング剤としては本発明の含フッ素樹脂がエポキシ樹脂の場合、アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を、本発明の含フッ素樹脂がアクリレート樹脂の場合、アーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシリルプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

本発明の組成物を重合硬化させるに際して使用可能な光源としては紫外から可視領域の波長を有する光を利用でき、具体例としてハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀ランプ、重水素ランプ、螢光灯などを挙げることができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、単に部とあるのは重量部を示す。

実施例 1~2 及び比較例 1

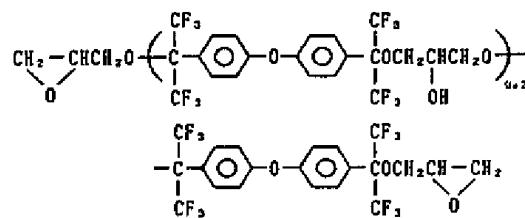
第1表に記載のエポキシ樹脂、希釣剤、光重合開始剤及び添加剤を配合してコーティング組成物

を得た。

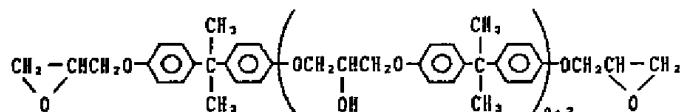
第 1 表

	エポキシ樹脂	希釈剤	光重合開始剤	添加剤
実施例1	CHEP 100部	PRGE 30部	TPS 3部	ペリレン 0.1部
実施例2	DPEP 70部	PRGE 20部	TPS 3部	-
比較例1	エピコート 828 70部	HDDE 20部 VCEP 10部	TPS 3部	-

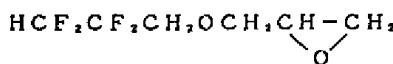
D P E P :



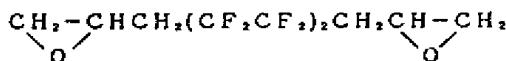
エピコート 828 :



P R G E :

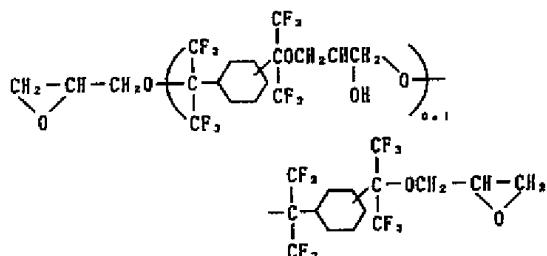


H D E P :



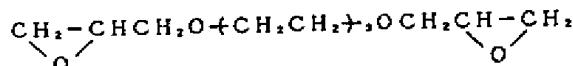
尚、表において

CHEP :

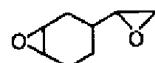


で示されるエポキシ樹脂

HDDE :



VCEP :



TPS : トリフエニルスルホニウムのPF₆⁻塩
上記組成物をエタノール洗浄して乾燥したポリ
メチルメタクリレート板(3×20×20mm)及びポリ
メチルメタクリレート製義歯床に塗布し、実施例
1の場合には可視光照射器(Kulzer社製、
Translux)により10分間、実施例2及び比較例1
の場合には紫外線照射器(ホヤーショット(株)製、
HLS 2000M型)により10分間それぞれ照射し
て重合硬化させた。

実施例3～5及び比較例2

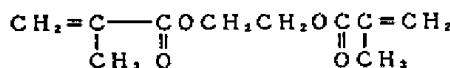
第2表に記載のエポキシ(メタ)アクリレート樹
脂、希釈剤及び重合開始剤を配合してコーティン
グ組成物を得た。

第 2 表

	エポキシ(メタ) アクリレート樹脂	希釈剤	重合開始剤
実施例3	CHEPA 30部 CHEPMA 50部	EGDMA 30部	BBE 5部
実施例4	CHEPMA 50部 AEPMA 30部	EGDMA 40部	CQ 4部
実施例5	DPEPA 30部 DPEPMA 40部	EGDMA 40部	CQ 4部
比較例2	AEPMA 50部 AEPMA 50部	EGDMA 40部	CQ 4部

表においてエポキシ(メタ)アクリレート樹脂の
内容は下記第3表の通りであり、他の成分は下記
の通りである。

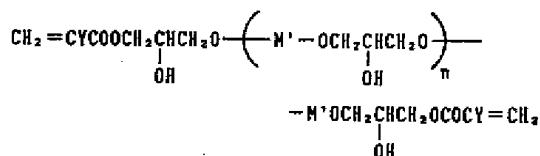
EGDMA :

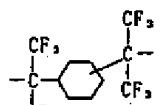
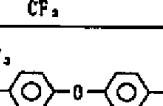
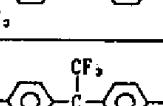
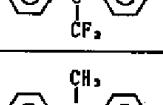
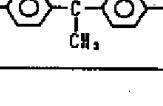
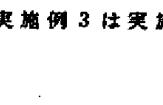
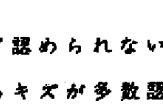


BBE : ベンゾインイソブチルエーテル

CQ : カンファキノン

第3表



	Y	M'	n
CHEPA	H		0.1
CHEPMA	CH ₃		
DPEPA	H		0.2
DPEPMA	CH ₃		
AFEPA	H		0.3
AEPA	H		
AEPMA	CH ₃		0.1

上記組成物について実施例3は実施例2と同様

に、実施例4、5及び比較例2は実施例1と同様に操作して重合硬化させた。

試験例1

表面に上記組成物を塗布して硬化させたポリノーテルメタクリレート板試験片を用い、50%の齒磨剤スラリー中で耐歯ブラシ摩耗試験(荷重500g、3000ストローク)を行い表面状態を光沢度計及び顕微鏡観察により調べた。又上記組成物を塗布、硬化させた義歯床を口腔内に装着して3ヶ月後のブラーク付着状況をブラーク染色液(プロスペック、而至歯科工業(株))を用いて調べた。これらの結果を第4表に示す。

第4表

	耐摩耗性	光沢度	耐ブラーク性
実施例1	○	90	○
実施例2	○	92	○
実施例3	○	88	○
実施例4	○	91	○
実施例5	○	89	○
比較例1	×	65	×
比較例2	×	61	×

(1) 耐摩耗性

○：キズが殆ど認められない。

×：摩耗によるキズが多数認められる。

(2) 光沢度

試験前を100とする相対値。

(3) 耐ブラーク性

○：ブラーク染色液で全く染色されない。

×：ブラーク染色液で染色が認められる。

(発明の効果)

本発明による組成物を硬化させたものは、光沢、耐摩耗性、耐ブラーク性に優れ、歯科材料分野において極めて有用である。

(以上)

出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 田村巖

DERWENT-ACC- 1991-198039

NO:

DERWENT-WEEK: 199127

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating compsn. for denture and
denture base contg. epoxy cpd. and
photopolymerisation initiator(s)
or (meth)acrylate cpd. and
polymerisation initiator

INVENTOR: KASHIWAGI M; KUBO M

PATENT-ASSIGNEE: DAIKIN KOGYO KK[DAIK]

PRIORITY-DATA: 1989JP-262564 (October 6, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 03123715 A	May 27, 1991	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03123715A	N/A	1989JP- 262564	October 6, 1989

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	A61C13/02 20060101
CIPS	A61K6/00 20060101
CIPS	A61K6/087 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03123715 A

BASIC-ABSTRACT:

A new coating compsn. for dentures and denture bases contains cpd(s). of formula (I) and photopolymerisation initiator(s). In (I): M is gp. of formula (i)-(iii); n = 0 or positive integer; Z = H or 1-18C fluoroalkyl.

Another new coating compsn. contains cpd(s). of formula (II) and polymerisation initiator(s). In (II): Y = H or CH₃.

USE - For providing a coating material giving a hardened prod. with good glossiness, high wear resistance, and high resistance to plaque-dyeing agents. @ (8pp Dwg.No.0/0) @

TITLE-TERMS: COATING COMPOSITION DENTURE BASE
CONTAIN EPOXY COMPOUND
PHOTOPOLYMERISE INITIATE METHO
ACRYLATE POLYMERISE

DERWENT-CLASS: A21 A96 D21 E13 P32

CPI-CODES: A02-A09; A04-B09; A05-A03; A08-C01; A10-E08C; A12-V02B; D08-A03; E07-A03B; E10-E04G; E10-E04K;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code F012 F019 F100
F199 G013 G015 G016 G033 G034
G035 G100 G563 H401 H481 H541
H581 H582 H583 H584 H589 H6 H685
H689 H714 H722 J012 J272 M121
M141 M210 M212 M213 M262 M282
M311 M313 M322 M323 M332 M342
M343 M344 M352 M373 M383 M392
M393 M413 M414 M415 M510 M520
M522 M530 M531 M532 M540 M541
M542 M543 M781 P913 Q620 R038
Ring Index Numbers 00012 Markush
Compounds 9127C8801

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0210 0218 0224 0231 1170 1279
1282 1315 1329 1335 1601 2002
2016 2020 2021 2066 2068 2079
2285 2585 2593 2622 2657 2660
2718 2765 3204 3289

Multipunch Codes: 04- 040 062 064 130 133 147 163
169 170 174 199 208 226 231 239
240 294 336 341 347 353 43& 44&
473 477 516 521 551 560 561 575
58& 58- 583 589 597 598 600 601
645 688 691 720 722 723 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1991-085877

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1991-151357